

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-49941

⑤ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	④ 公開 昭和60年(1985)3月19日
B 32 B 31/06		6122-4F	
27/40		6921-4F	
// B 32 B 15/08		2121-4F	
21/08		6122-4F	
27/10		7112-4F	
C 08 G 18/48	CHQ	7019-4J	
D 06 N 3/14	1 0 1	6617-4F	審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 弾性積層材料の製造方法

⑮ 特 願 昭58-157910

⑯ 出 願 昭58(1983)8月31日

⑰ 発 明 者	古 沢 輝 雄	厚木市船子1204番地
⑰ 発 明 者	斉 藤 譲 一	横浜市港北区綱島東3-2-6
⑰ 発 明 者	岡 宏 一	横浜市港北区綱島東3-2-6
⑰ 出 願 人	日本ポリウレタン工業株式会社	東京都港区虎ノ門1丁目2番8号

明 細 書

1. 発明の名称

弾性積層材料の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 数平均分子量500~8000、水酸基価20~170のKOH/γの長鎖状ポリオール、分子量50~350の低分子ジオールおよび、場合によりウレタン化触媒からなるポリオール系硬化剤とイソシアネート末端予備重合体からなる二成分液をNCO/OHモル比0.8~1.2にて混合後、シート状基材上に流下又は塗布し、積層硬化段階を経てセグメント化ポリウレタンを含む積層材料を得る方法において、

(A) 該ポリオール系硬化剤中の第一級ヒドロキシル基が第二級ヒドロキシル基のモル比が5:5~9:1であり、

(B) 該積層硬化段階が、

B-1) 90℃以下の雰囲気下で反応固化させる段階、

B-2) 場合によって、B-1)を経たものの90

℃以下でのロールまたはプレスによる圧着段階、

B-3) B-1)またはB-2)を経たシート材料とし、または、他のシート状基材との95~180℃でのロールまたはプレスによる加熱圧着段階

であることを特徴とする弾性積層材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、弾性積層材料の製造方法に関する。更に詳しくは、気泡やピンホールを含まない層間強度の優れたセグメント化ポリウレタンを含む積層材料を製造する方法に関する。

セグメント化ポリウレタンは、長鎖状ポリオールと有機ポリイソシアネート、および低分子量ジオールの反応によって生成する線状または比較的架橋密度の低いポリウレタンの総称であり、長鎖状ポリオールからの可塑性に富む分子鎖部分(ソフトセグメント)と有機ポリイソシアネートと低分子量ジオールの連結によって構成される剛直で極

性に富む分子鎖部分（ハードセグメント）が交互に結合したブロック共重合体のことである。セグメント化ポリウレタンは、ソフトセグメントの可動性とハードセグメントの凝集構造により、弾性や機械的強度に優れており、耐摩耗性や耐久性が要求される用途に特に適している。また、このようなセグメント化ポリウレタンは、有害な加硫剤や過酸化物のような開始剤を併用することなく硬化でき、また、ポリ塩化ビニルのように可塑剤を配合しなくても、十分に可撓性や弾性がある。

したがって、耐久性や耐摩耗性のみでなく、医用材料や食品と接触して使用する材料としても優れた適応性があり、セグメント化ポリウレタンからなる積層材料は、合成皮革、搬送用ベルト、駆動用ベルト、建築用の可撓性積層材料、フレキシブル包装材、エアバック、チッピング防止材、食品包装材または食品搬送材などの多様な用途が見出されている。

従来より、このようなセグメント化ポリウレタンを含む弾性積層材料は、熱可塑性ポリウレタン

とシート状基材よりカレンダー加工によって製造するか、セグメント化ポリウレタンドープの塗工と積層工程によって製造されているが、これらは、熱エネルギーの消費、溶剤の使用や製造工程が複雑であるなどの理由で、製造コストが非常に高価であるという欠点があった。すなわち、カレンダーによる熱加工では、熱可塑性ポリウレタンを可塑化するため、少なくとも150℃以上の温度で強力なずり応力をかけ混練する必要があった。また、積層時、熱活性化させるために少なくともセグメント化ポリウレタンを180℃以上に加熱圧着する必要があったのである。また、ドープの塗工においては、溶剤含有率50%以上のドープを用いる必要があり、溶剤の損失、溶剤蒸発のための熱エネルギー損失、溶剤による作業環境の悪化、溶剤による積層材中のボイド発生などがあり積層材料を得る工程として望ましいものとはいえなかった。

一般に、セグメント化ポリウレタンを形成できるポリオールとポリイソシアネートの無溶剤液状

混合物をシート状基材に塗布し、これを圧着積層して積層材料が得られるなら非常に合理的な製造方法といえるが、従来、このような方法で積層材料を何人も得ることが出来なかった。これは、塗布した液状混合物の粘度が低い場合、積層圧着時に塗布液が絞り出されてしまうため、層間強度が小さく実用に耐えないことであり、逆に、塗布した混状混合物の粘度が高い場合、十分な積層粘着力が得られる反面、塗布液の安定性が悪く、また塗工の際、ボイドを含むため、やはり十分な層間強度が得られない、また、塗布液の反応硬化速度を小さくすると、安定に塗工ができるものの、硬化するまでに時間を要するため、湿気の影響を受け易く、また、圧着積層が不可能となる。一方、塗布液の反応硬化速度を大きくすると、安定に塗工が継続出来なくなると同時に、圧着積層のタイミングが難しく、このタイミングを失うと全く積層ができなくなる。

セグメント化ポリウレタンを形成できる無溶剤液状混合物をシート状基材に安定に塗工でき、圧

着積層によりボイドやピンホールのない層状構造や優れた層間強度をもつ積層材料を得る方法について鋭意検討し、ついに本発明に至った。

すなわち、本発明は、数平均分子量500～8000、水酸基価20～170 mgKOH/g の長鎖状ポリオール、分子量50～350の低分子ジオールおよび、場合によりウレタン化触媒からなるポリオール系硬化剤とイソシアネート末端予備重合体からなる二成分液をNCO/OHモル比0.8～1.2にて混合後、シート状基材上に流下又は塗布し、積層硬化段階を経てセグメント化ポリウレタンを含む積層材料を得る方法であり、次のような特徴がある。

(A) 上記ポリオール系硬化剤中の第一級ヒドロキシル基対第二級ヒドロキシル基のモル比が5:5～9:1である。

(B) 上記積層硬化段階が、次よりなる。

B-1) 90℃以下の雰囲気下で反応固化させる段階、

B-2) 場合によって、B-1)を経たものの90℃以下でのロールまたはプレスによる圧着段

階

B-3) B-1)またはB-2)を経たシート材料とし、または、他のシート状基材との95~180℃でのロールまたはプレスによる加熱圧着段階

本発明の方法によって、なぜ、良好な弾性積層材料が得られるのか十分に解明されてはいないが、想定される理由は、次のようである。

- 1) 90℃以下では、ヒドロキシル基とイソシアネート基の反応は、比較的ゆるやかに進行し、特に第一級ヒドロキシル基とイソシアネート基との反応が主として先行するためゲル化に至らない固形段階で反応が停止する。このため、塗布され、90℃以下で反応固化されたものは、95℃近傍で熱軟化する性質が得られる。
- 2) 90℃以下では、水分の関与による炭酸ガス発泡が抑制されるためボイドやピンホールの発生がない。
- 3) 95℃以上では第二級ヒドロキシル基とイソシアネート基の反応が進行し易く、また架橋

において、上記環式エーテル1種を重合または共重合させてつくられるものや、これらポリエーテルポリオール中にポリスチレン、ポリアクリロニトリル等のポリマーを分散せしめたような変性ポリエーテルポリオールが含まれる。

また、ポリエステルポリオールとしては、例えば1種又はそれ以上のジカルボン酸及び1種またはそれ以上の脂肪族ポリヒドロキシ化合物からつくられるヒドロキシ末端ポリエステル、脂肪族ポリヒドロキシ化合物を反応開始剤として環式エステルを開環重合して得られるヒドロキシ末端ポリエステル、炭酸エステルと脂肪族ポリヒドロキシ化合物とをエステル交換反応させて得られるヒドロキシ末端ポリ炭酸エステルが含まれる。使用できるジカルボン酸の代表的な例として、コハク酸、グルタル酸、フジピン酸、及びベンゼンジカルボン酸である。脂肪族ポリヒドロキシ化合物の例としては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-

反応が起き易くなるため加熱圧着下で直ちに接着硬化できる。特に、反応固化段階を経たものは、積層するために必要な粘弾性と高速硬化性を具備している。

本発明において、数平均分子量500~8000、水酸基20~170mgKOH/gの長鎖状ポリオールは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリブタジエン系ポリオール、ポリシロキサン系ポリオールなどであり、これらの中、末端ヒドロキシル基で2~3官能性のポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールが特に好ましい。

代表的なポリエーテルポリオールとしては、例えばエチレノキシド、プロピレノキシド、ブチレノキシド、テトラヒドロフランのような環式エーテルを重合又は共重合させるか、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパンのようなアルカンジオール、または脂肪族ポリオールのようなポリヒドロアルコールの存在下に

-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパンなどがある。環式エステルの例としては、γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン、ε-オキサトラクトン、γ-カプロラクトン、メチル-ε-カプロラクトンがあげられる。また炭酸エステルの例としては、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチレンカーボネート、ジフェニルカーボネートなどがあげられる。

また、本発明に用いられる分子量50~350のジオールとしては、脂肪族、脂環式、芳香族置換脂肪族または複素環式ジオールなどで、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、

ビス(β-ヒドロキシエチル)ベンゼン、p-キシリレンジオール、フェニルジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、α,δ-(イソプロピリデンジ-p-フェニレン)-ビス-(ω-ヒドロキシプロピレン)などである。これらは、1種または2種以上の混合物として使用できる。これらの中、常温で液状であることや商業的な入手の容易さより、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオールなどが特に好適である。

また、本発明におけるイソシアネート末端予備重合体とは、前記した長鎖状ポリオール単独またはこれに低分子ポリオールとして前記したような低分子ジオール、あるいは、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールのような脂肪族系のポリヒドロキシル化合物を混合したものに、過剰量の有機ポリイソシアネートを反応させて得られたものである。該予備重合体は、先

-又は-2,6-ジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、ビトリレンジイソシアネート、m-またはp-フェニレンジイソシアネート、キシリレン-1,3-または-1,4-ジイソシアネート、アニリンをホルムアルデヒドと縮合してからホスゲン化して得られる種類のポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート、トリフェニルメタン-4,4',4"-トリイソシアネート、トリス(-4-イソシアナトフェニル)チオホスフェート、N,N'-ビス(ω-イソシアナトプロピル)オキサジアジントリオン、ドイツ特許1092007明細書に記載されているようなカルボジイミド基またはウレトニイミン基をもつ常温で液状のジフェニルメタンジイソシアネート類、あるいは、ウレタン結合、ビウレット結合、ウレア結合、フロファネート結合、ウレチジオン環、あるいはイソシアヌラート環構造などを含有する改質ポリイソシアネート類などがあげられ、上記有機ポリイソシアネートは、1種又は2種以上の混合物としてイソシアネート基末端予備重合体の製造に使用で

ず有機ポリイソシアネートを密閉反応容器内に仕込んだ後、これを攪拌しながら脱水したポリオールを所定量仕込み、以後、発熱反応に注意しながら、液温を60〜80℃に保ちつつ、3〜6時間攪拌することによって製造できる。この製造において反応の進行が遅い場合は、適量の重金属のカルボキシレートあるいは第三級アミンのようなウレタン化触媒を用いることもできる。

上記有機ポリイソシアネートの例としては、脂肪族、脂環式、芳香族置換脂肪族、芳香族又は複素環式ポリイソシアネート類で、例えば、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、2,2,4-又は2,2,6-トリメチルヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、1-イソシアネート3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン、ヘキサヒドロトリレン-2,4-又は2,6-ジイソシアネート、cis-又はtrans-シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ω,ω'-ジイソシアナトメチルシクロヘキサン、トリレン-2,4

きる。

これらの中、取り扱い易さや、商業的な入手し易さより、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートおよびジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、および、これら異性体のあらゆる混合物、液状化ジフェニルメタンジイソシアネート、あるいはポリフェニルポリメチレンポリイソシアネートが特に好適である。

本発明には、場合により、重金属化合物や第三級アミン類のウレタン化触媒を用いることができる。このような重金属化合物の例としては、鉄、ニッケル、コバルト、銅、亜鉛、水銀、鉛、錫などのナフテン酸、オクタル酸などの塩、あるいはテトラブチルチタネート、ジブチル錫ジラウレートなどのような金属化合物である。また、第三級アミン類の例としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリエチレンジアミン、N,N-ジメチルピペラジン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、N-メチ

ルモルホリンまたは、これらの弱酸の塩などである。

本発明におけるシート状基材は、例えば、離型性基材プラスチックフィルム、金属薄板又は箔、布、紙、不織布、スライス木材などで、これらの中、離型性基材としては、例えばシリコーン処理工程紙、弗素樹脂コート布、ポリオレフィンフィルム等があり、プラスチックフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ナイロンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム、コロナ放電処理ポリオレフィンフィルム等が例示できる。また、金属薄板としては、圧延鋼板コイルより巻出した薄板、銅薄板、アルミニウム箔等であり、布は、アスベスト、ガラス、木綿、合成繊維等からなる平織布、綾織布、縐子織布、タフタ、トリコット等又はこれらにパイル処理したもの、あるいは皮革や合成皮革などのようなシート状基材が例示できる。

また、本発明を実施するための装置としては、配合装置、塗工装置、貼合せ装置およびキューア

装置などからなる。

配合装置は、ギヤーポンプ又はプランジャーポンプで各成分液を計量し、ミキシングヘッドでこれら成分を混合後、吐出できるような装置が好ましい。

塗工装置は、ドクターナイフのような延べ塗り装置、スプレー装置、あるいは混合液をスリットから流下して塗布する装置などが用いられるが、特にナイフブレード使用による延べ塗り装置が好適である。

貼合せ装置は、加熱装置と圧着装置が組み合わされたものが用いられ、例えば、加熱された圧着ロール装置、熱盤によるプレス装置、高周波あるいは超音波による内部加熱用圧着装置、積層用基材を赤外線や加熱オーブンで予熱後、ロールやプレスにより圧着する装置などがある。これらの貼合せ装置はキューア装置を兼ねる場合もあるが、圧着貼合せ後、赤外線や熱風により加熱できるキューア装置も用いられる。

本発明を実施するにあたり、2成分液はNCO基/OH基モル比を0.8～1.2となるように計量し混合される。NCO基/OH基モル比が上記範囲外では、セ

グメント化ポリウレタンの物性や硬化特性が悪くなる。このモル比は、0.95～1.05であることが更に好ましい。

シート状基材上に流下又は塗布された液は、90℃以下の雰囲気下で反応固化させられる。固化するまでの時間は、組成や雰囲気温度によって変化し、ハードセグメント含量の多いセグメント化ポリウレタンである場合や、反応固化雰囲気温度の高い場合に短くなる。雰囲気温度が90℃を超えると、塗布膜にピンホールが発生したり積層時の層間強度が低下したりする。また50℃以下でも反応固化させることは出来るが、固化のための時間が長くなり製造能率上あまり好適と云えない。それ故、特に好ましい反応固化温度は、50～85℃である。

シート基材上で反応固化した塗布材は、塗布面/塗布面、あるいは塗布面/非塗布面を対向させて、95～180℃に加熱して圧着積層される。95℃以下では、十分に塗布面が溶融しないため層間接着力が小さく、また180℃以上では、積

層面に気泡を生じ、同様に層間強度が低下する。圧着積層のための温度は、特に110～150℃が好ましい。積層圧力は、1～50 kg/cm²が適用されるが、一定のクリアランスをもつニップロールを通過させて圧着する方法も適用される。塗布材は、直ちに加熱圧着して積層することもできるが、常温に冷却してから、塗布面あるいは非塗布面側から加熱して積層することもできる。この場合、塗布材の常温での放置時間は、2日以内が好ましい。2日以上放置すると積層した場合の層間強度が低下する。

本発明において、イソシアネート基末端予備重合体、ポリオール系硬化剤のいずれかまたはその両方の成分に、少量の溶剤、充填剤、強化材、着色剤、可塑剤、安定剤あるいはその他の添加剤を配合することが出来る。

次に実施例によって、本発明を更に具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

予備重合体の調製

攪拌機と温度計と窒素ガス送入管を付した密閉容器中に60℃にて酸解したジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート300重量部と液状化MDI(ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートをカルボジイミド化変性により液状化したもの。NCO含有量28.5%)225重量部を仕込み、密閉容器空間部を乾燥窒素ガスで満たした後、攪拌を開始する。次に、予じめ、水分0.02%以下に脱水処理されたポリオキシプロピレントリオール(グリセリンを開始剤とし、これにプロピレンを付加重合して得られたもの。分子量2100)40重量部とポリオキシプロピレングリコール(分子量700)280重量部を仕込み、内温80~90℃に保ちながら4時間攪拌を継続し、NCO含有量15.0%、粘度3100 cps/25℃のイソシアネート基末端予備重合体Aを得た。

実施例1~4、比較例1~8

ナイフオーバーロールコーターと6m長の加熱空気吹付け式のオープンをもつ塗工装置に、厚味50ミクロンのポリエチレンテレフタレートフィ

ルムをセットし、上記、ナイフコーターの塗布厚設定のための間隙を300ミクロンとした。イソシアネート末端予備重合体とポリオール系硬化剤からなる表1の配合液を25℃、1mmHg減圧下で2分間脱ガスしてから塗布し、オープンを通り、これを室温に冷却した。次にこの塗布材を貼合せ装置にセットし、塗布面に対して、厚み0.6mm、目付250g/m²のポリエステル平織布を重ね、各々の重ね合せ面側を赤外線ヒーターで所定温度になるように加熱し、直ちに100mm径のゴム巻ロール2本からなる貼合せロールで線圧0.5kg/cm²の圧着力をかけながら積層した。この積層材は、後100℃で3分加熱処理後、積層材の片面に付着しているポリエチレンテレフタレートフィルムを剝離し、ポリエステル織布上にセグメント化ポリウレタンが積層された弾性積層材料が得られた。この結果を表1に示す。

項目	No.	実施例										比較例	No.	備考
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
イソシアネート基末端予備重合体A	1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	4	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリオール系硬化剤	1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	4	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
NCO/OH	1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
反応温度(℃)	1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	4	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
圧着温度(℃)	1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	4	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
圧着圧(kg/cm ²)	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
セグメント化ポリウレタン中のポリドリンA-4の含有率(%)	1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	4	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
弾性積層材料の厚さ(mm)	1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

表の註

- 1) 予備重合体の調製で製造したもの
- 2) 分子量1200のポリオキシプロピレングリコールにエチレンオキサイドを付加し、分子量2000とした、チップドポリエーテル、第一級ヒドロキシル基を80モル%含む
- 3) 三洋化成製品
- 4) エア・プロダクト製品
- 5) 反応固化させず、直ちに加熱圧着を行う

実施例 5

実施例 1 と同様の塗工装置に対して、厚み 0.6 mm、目付 250 g/m² のポリエステル平織布をセットした。

オートスペンサー 201 型 2 液配合機（オートマシン開発製）の第一タンクに予備重合体の調製で製造したイソシアネート基末端予備重合体 A を、また第二タンクにポリオキシプロピレングリコール（分子量 1000）150 重量部、1,4-ブタンジオール 31.5 重量部、ポリキャット SA102（第三級アミン系触媒、サンアボット社製）1 重量部、およびサノール LS-77.0（光酸化防止剤、三共製）0.2 重量部を充填した後、各々のタンクを 25℃ で攪拌しながら、1 mm Hg 下で 1 時間、脱ガスした。第一成分（ポリイソシアネート成分）／第二成分（ポリオール成分）の重量比を 280/183 に保つよう計量し、混合吐出し、まず含浸塗布した。

含浸塗布条件は、ナイフコーターの塗布間隔 0 mm としたスクイズ法で塗布し、塗工速度 2 m/分、

オープン温度 130℃ とした。この塗工によって、セグメント化ポリウレタン 105 g/m² が含浸塗布されたポリエステル平織布が得られた。

上記、含浸布を再度塗工機にセットし、ナイフコーターの塗布間隔 300 ミクロンとし、また、オープン温度を 70℃ として含浸に用いた液を同様にして塗布し、オープンを通してとて、反応固化した被覆シート状材料が得られた。得られた被覆面は、平滑でボイドやピンホールを全く含まないものであった。

この被覆シート状材料を実施例 1 と同様にしてニップロールで積層した。この積層したシート状材料は、140℃ で 3 分間加熱処理をして、完全にキュアさせた。

これによって得られた弾性積層材料は、セグメント化ポリウレタン層にボイドやピンホールを全く含まず、25 mm 巾 × 100 mm 長の試験片の端部 50 mm を剥したものの 90℃ 剥離試験を 25℃、65% RH 下、50 mm/分の剥離速度で実施したところ、53 kg/25 mm の層間強度が得られた。